

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Nitrogen cycle

چرخه نیتروژن

چرخه نیتروژن

نیتروژن برای حیات ضروری بوده و یکی از عناصر موجود در پروتئین ها و اسیدهای نوکلئیک در سلول های میکروبی، حیوانی و گیاهی است. اگرچه گاز نیتروژن فراوانترین گاز موجود در هوای تنفسی ما است. متاسفانه گاز نیتروژن در اغلب موجودات قابل استفاده نیست مگر اینکه ابتدا به آمونیاک تبدیل شود. علت این امر پایداری زیاد مولکول N_2 است.

میکروبیولوژی چرخه نیتروژن

میکروارگانیسمها در چرخه نیتروژن نقش اصلی را دارا می باشند.
چرخه دارای پنج مرحله می باشد:

1. تثبیت

2. جذب و مصرف (Assimilation)

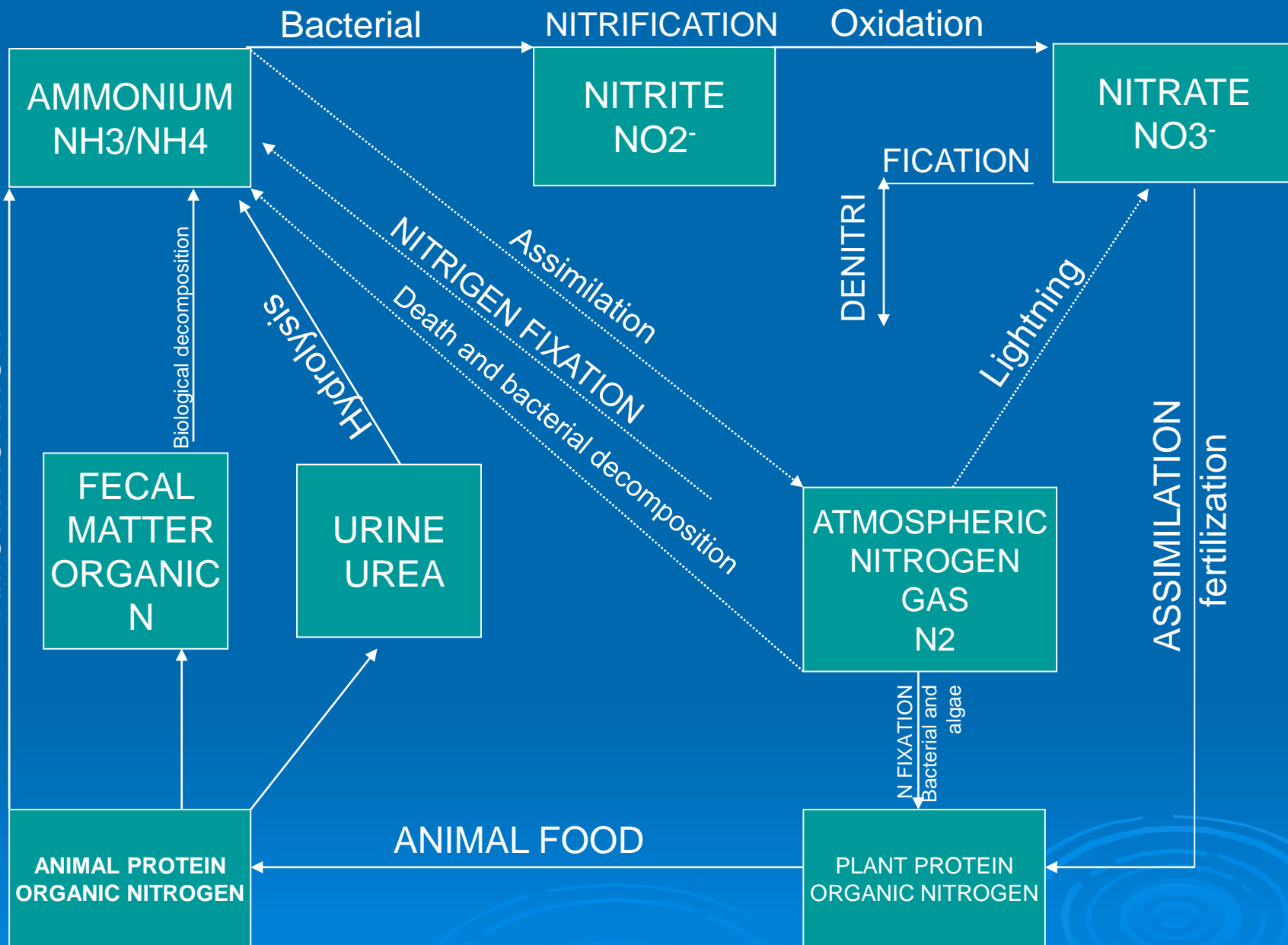
3. معدنی شدن (Amonification)

4. نیتریفیکاسیون

5. دنیتریفیکاسیون



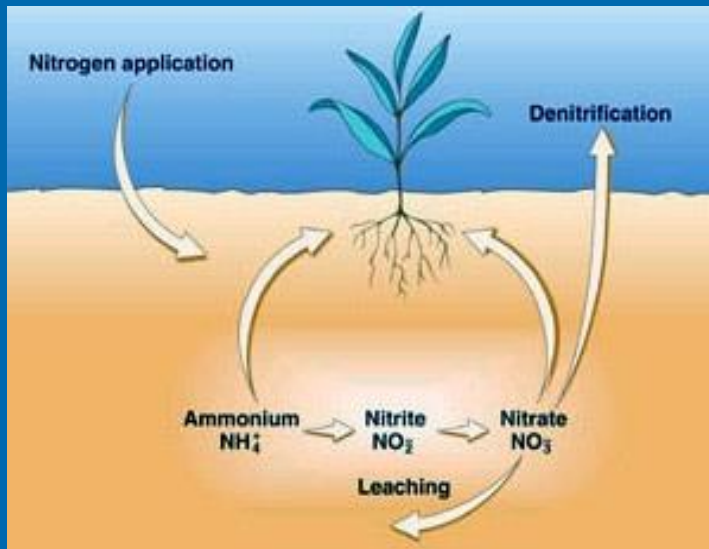
AMONIFICATION



منابع نیتروژن

➤ منابع طبیعی

➤ منابع انسانی



غلظت مواد نیتروژنی در فاضلابهای شهری معمولاً بین ۵ تا ۱۵ میلی گرم در لیتر می باشد که ۶۰٪ نوع آمونیاکی و ۴۰٪ دیگر نیتروژن آلی می باشد.

ترکیبات نیتروژن با ظرفیتهای مختلف

ظرفیت	ترکیبات نیتروژن
+5	NO_3^-
+3	NO_2^-
+2	NO
0	N_2
+1	N_2O
-3	NH_3^+
-3	NH_4^+

ترکیباتی با درجه اکسیداسیون -3 ، $+3$ ، و $+5$ بیشتر در محیط وجود دارند.

<p>(T.A.N)</p> <p>Total ammonia nitrogen</p>	<p>NH_3^+ , NH_4^+</p>
<p>T.I.N</p> <p>Total inorganic nitrogen</p>	<p>NH_3^+ , NH_4^+, NO_3^- , NO_2^-</p>
<p>T.K.N</p> <p>Total Kjeldahl nitrogn</p>	<p>Organic N , NH_4^+, NH_3^+</p>
<p>T.N</p> <p>Total nitrogen</p>	<p>Organic N , NH_4^+, NH_3^+ NO_3^- , NO_2^-</p>

اثرات تخلیه مواد نیتروژنی به محیط

1. اثر بر آبهای سطحی و ایجاد پدیده اتروفیکاسیون.
آمونیاک در آبهای تمیز کمتر از $1/0 \text{ mg/l}$ است ولی در آبهای آلوده $2 - 3 \text{ mg/l}$ می باشد

2. سمیت
مهمترین عامل سمیت نیتروژنی در محیط، شکل آمونیاک است.
غلظت $< 5/0 \text{ mg/l}$ ، فاکتورهای مثل غلظت بالای **DO**، گاز کربنیک، حرارت و قلیائیت بیکربناته باعث افزایش سمیت آمونیاک می شود.

۳. اثر بر کارایی کلر در گندزدایی

۴. کاهش اکسیژن محلول در آبهای پذیرنده

۵. اثر بر بهداشت عمومی

به دلیل وجود نیتروژن نیتراتی در آب بیماری
متاهموگلوبین در کودکان زیر ۶ ماه شایع می شود.

۶. خوردگی

اگر غلظت آمونیاک به $< 1 \text{ mg/l}$ برسد ، میتواند باعث
ایجاد خوردگی در لوله ها شود.

استانداردهای خروجی فاضلاب برای ترکیبات نیتروژنه

این استانداردها بستگی به منبع پذیرنده پساب و نوع استفاده مجدد از آن دارد.

استاندارد خروجی نیتروژن جهت آبهای پذیرنده

تخلیه به آبهای سطحی mg/l	تخلیه به چاه جاذب mg/l	مواد آلوده کننده
5/2	1	آمونیم NH_4^+
10	10	نیتريت NO_2^-
50	10	نترات NO_3^-

فرایندهای که به عنوان روش اصلی حذف نیتروژن بکار گرفته می شود:

1. نیتریفیکاسیون
2. دنیتریفیکاسیون
3. کلریناسیون تا نقطه شکست
4. تبادل یونی
5. عبور دادن هوا (Ammonia stripping)

فرایندهای متفرقه حذف نیتروژن شامل:
فرایندهای کربن فعال ، الکترودیالیز ، اسمز معکوس ، انعقاد
شیمیایی

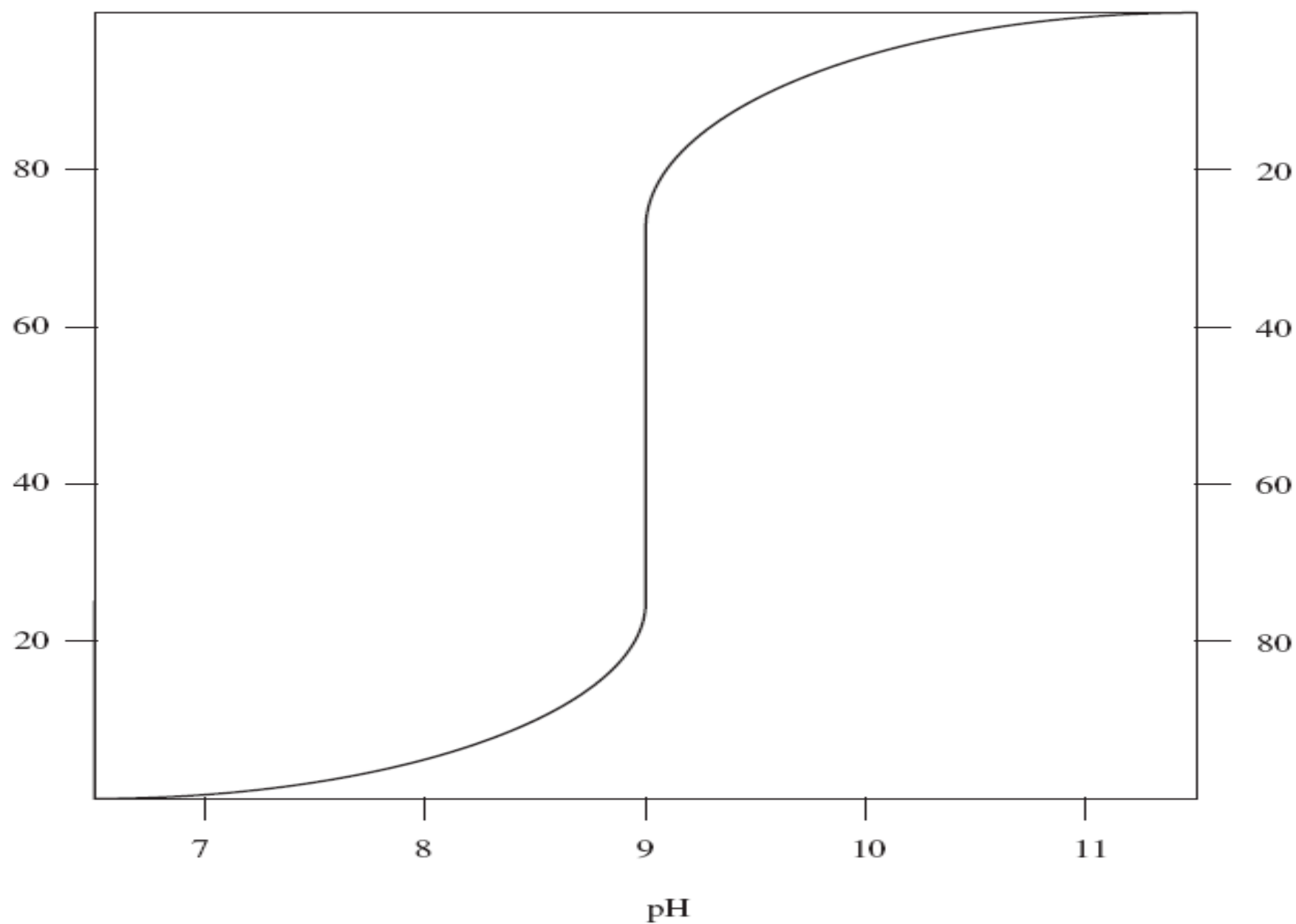
Percent NH_3 Percent NH_4^+ 

FIGURE 10.3 Distribution of ammonia and ionized ammonia in the mixed liquor.

فرایندهای موجود در چرخه نیتروژن

تثبیت Nitrogen fixation

نیتروژن آلی \longrightarrow نیتروژن گازی

میکروارگانیسمهای مثل ازتوباکترها، کرینوباکتریوم، کلبسیلا،
کلستریدیوم، آنابنا، ریزوبیوم این فرایند را انجام می دهند.

فرایندهای موجود در چرخه نیتروژن

تثبیت Nitrogen fixation

نیتروژناز آنزیم دخیل در تثبیت نیتروژن تنها تعداد کمی از گونه های باکتریها و سیانوباکتریها (جلبک های سبز-آبی) قادر به تثبیت نیتروژن هستند.

الف) میکروارگانیسمهای تثبیت کننده نیتروژن غیرهمزیست

ب) میکروارگانیسمهای تثبیت کننده نیتروژن همزیست

الف) میکروارگانیسمهای تثبیت کننده نیتروژن غیرهمزیست

➤ از تو باکترها (باکتریهای گرم منفی تشکیل دهنده کیست و تثبیت کننده نیتروژن در خاک و محیط های دیگر)

➤ کلبسیلا

➤ کلستریدیوم (باکتریهای بی هوازی مولد اسپور که در رسوبات فعال هستند)

➤ سیانوباکتریها (مثل آنابنا، نوستوک)

الف) میکروارگانیسمهای تثبیت کننده نیتروژن غیرهمزیست

➤ میزان تثبیت توسط سیانوباکترها ده برابر بیشتر از میکروارگانیسم های تثبیت کننده نیتروژن آزاد موجود در خاک هست.

➤ محل تثبیت نیتروژن سیانوباکتریها در سلول خاصی موسوم به هتروسیت (Heterocyst)

➤ سیانوباکتریها گاهی با گیاهان آبی همکاری می کنند(همکاری آنابنا-آزولا)

ب) میکروارگانیزمهای تثبیت کننده نیتروژن همزیست

- همکاری بین پروکاریوت ها و گیاهان عالیتر
- نظیر همکاری بین ریزوبیوم و بقولات که ایجاد یک گره در ریشه گیاه توسط ریزوبیوم برای تثبیت نیتروژن
- نظیر همکاری بین فرانکیا و ریشه گیاهان با دوام چوبی (تشکیل گره)
- نظیر همکاری (بدون تشکیل گره) بین آزواسپیریلوم و ریشه های ذرت و علف های گرمسیری.

میکروارگانیزم های تثبیت کننده نیتروژن

➤ الف) میکروارگانیزمهای آزادزی تثبیت کننده نیتروژن

➤ هوازی ها

ازتوباکتر

بیجرنیکیا

➤ میکروآئروفیلیک

آزوسپیریلوم

کورینه باکتریوم

کلبسیلا

➤ بی هوازی های اختیاری

اروینیا

کلستریدیوم

➤ بی هوازی ها

دسولفوویبریو

میکروارگانیزم های تثبیت کننده نیتروژن

➤ (ب) روابط همزیستی

➤ میکروب-گیاخان عالی

بقولات + ریزوبیوم

➤ سیانوباکتریها-علفهای آبی

آنانبا + آزولا

➤ سایرین

ترمیتس + انتروباکتریها

➤ آمونیفیکاسیون Ammonification

(nitrogen mineralization)

پروتئین های آلی و ازت آلی \longrightarrow NH_3 , NH_4^+

➤ جذب نیتروژن Nitrogen Assimilation



آمونیاک یا ترکیبات نترات توسط گیاهان جذب و تبدیل به پروتئین می شود. همچنین این عمل توسط میکروارگانیسم های اتوتروفیک و هتروتروفیک انجام می شود.

پروتئین آلی \longrightarrow NO_3 , NH_4^+

سلولها به ازای هر 100 واحد کربن جذب شده، به 10 واحد نیتروژن نیاز دارند. (نسبت $\text{C/N}=10$)

معدنی شدن نیتروژن (آمونیاک سازی) (Ammonification)

- تبدیل ترکیبات نیتروژن آلی به اشکال غیرآلی است.
- این فرآیند توسط انواع زیادی از میکروارگانیسم ها (باکتری، اکتینومیسست ها، قارچها) انجام می شود.
- پروتئین ها طبق مراحل زیر به NH_4^+ معدنی می شود:
پروتئین به

آمین زدایی و تبدیل به NH_4^+  اسیدهای آمینه  پروتئین

در محیط های آبی اسیدی و خنثی NH_4^+ غلبه دارد که با افزایش pH، NH_3 غلبه یافته و در اتمسفر آزاد می شود.

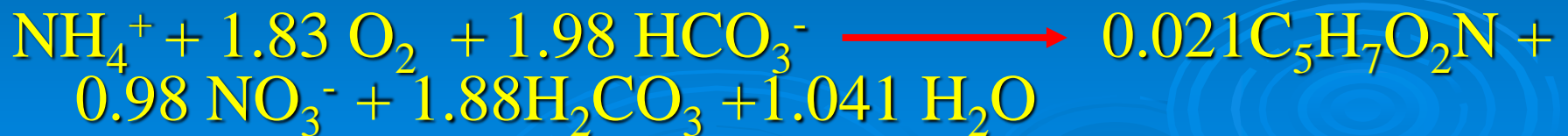
Nitrification نیتریفیکاسیون

در این فرایند تعدادی از باکتریهای شیمیواتوتروف ، یونهای آمونیوم را در حضور اکسیژن به نیتريت و نهایتا به نترات تبدیل می کنند.

نیتریفیکاسیون دارای دو مرحله است:



معادلات رشد سنیتکی یا سنتزی باکتریهای نترات ساز:



نیتریفیکاسیون

نیتریفیکاسیون عبارت است از تبدیل آمونیوم به نترات توسط عمل میکروبها.

این فرایند توسط دو دسته میکروارگانیسمها انجام می شود:

1. تبدیل NH_4 به NO_2 \longrightarrow



اکسید کننده شامل نیتروزوموناس، نیتروزو کوکوس، نیتروزوسپیرا،

نیتروزولوبوس و نیتروباکتر
2. تبدیل NO_2 به NO_3



نیتروباکتر، نیتروسپیرا و نیتروکوکوس

میکرو ارگانیسم های که می توانند عمل نیتریفیکاسیون را انجام دهند:

مایکو باکتریوم	نوکاردیا	کلرلا	آرتوباکتر	باسیلوس
نیتروباکتر	نیتروزوموناس	سودوموناس	ویبریو	آسپرژیلوس

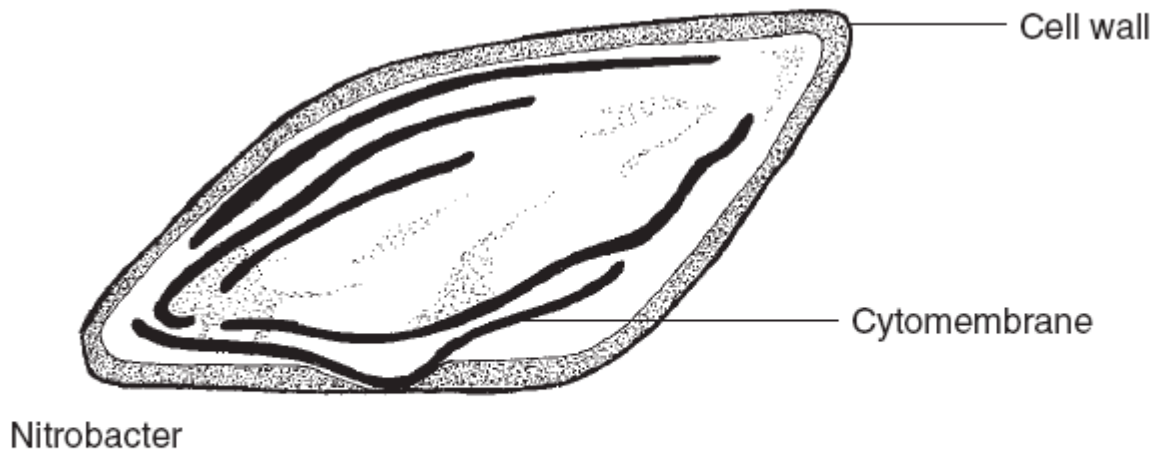


FIGURE 10.4 Cytomembranes in nitrifying bacteria.

ترکیب ساختار اصلی و اساس فیزیولوژیکی نیتروزوموناس و نیتروباکتر

نیتروباکتر	نیتروزوموناس	مشخصه
مواد غیر آلی: CO_2	مواد غیر آلی: CO_2	منبع کربن
کوکوس (مارپیچی)	باسیلوس (میله ای شکل)	شکل سلول
۵/۰ - ۱	۵/۱ - ۵/۰	اندازه سلول
ندارد	دارد	تحرك
هوازی محض	هوازی محض	اکسیژن مورد نیاز
۵/۸ - ۵/۶	۵/۸ - ۸/۵	محدوده PH
جوانه زدن	تقسیم دوتایی	نوع تولید مثل
۴۰ - ۵ درجه سانتی گراد	۳۰ - ۵ درجه سانتی گراد	محدوده درجه حرارت
۰۷/۰ - ۰۲/۰	۱۳/۰ - ۰۴/۰	لجن تولید شده
پوند از سلول در اکسیداسیون NH_4^+	پوند از سلول در اکسیداسیون NH_4^+	

نیتریفکاسیون

میزان رشد نیتروباکتر بالاتر از نیتروزوموناس است. بنابراین مرحله محدود کننده در واکنش نیتریفکاسیون تبدیل آمونیاک به نیتريت توسط نیتروزوموناس است.

باکتریهای نترات نسبت به مقدار موجود مواد غذایی، غلظت اکسیژن و وجود مواد سمی حساسترند ولی باکتریهای نیتريت به کاهش دما حساسیت بیشتری نشان می دهند.

در واحدهای تصفیه خانه فاضلاب اکسیژن عامل محدود کننده است ، که رشد نترات سازها را کنترل می نماید.

در محیط های در حال نترات سازی ، نیتروزوموناس به تعداد بیشتری نسبت به نیتروباکتر وجود دارد.

نیتریفیکاسیون

اکسیداسیون آمونیوم به نیتريت و سپس به نترات يك فرآیند انرژی زا است. این انرژی جهت جذب و مصرف دی اکسیدکربن به کار می روند.

کربن مورد نیاز برای نترات سازها توسط دی اکسیدکربن، بی کربنات و یا کربنات تامین می شود.

نیتریفیکاسیون با حضور اکسیژن و قلیائیت کافی برای خشتی سازی یونهای هیدروژن تولیدشده می شود.

اکسیژن مورد نیاز تئوریکي، $4/6$ میلیگرم ($4/57$ میلیگرم) به ازای هر میلی گرم آمونیوم (بر حسب نیتروژن) می باشد.

نیتریفکاسیون

نیترات سازها هوازی اجباری هستند، هرچند در مقایسه با باکتریهای هتروتروفیک هوازی تمایل کمتری به اکسیژن دارند. اکثر نیترات سازی توسط اتوتروف ها انجام می شود اما این عمل در مقیاس کمتر توسط باکتریهای هتروتروفیک (نظیر آرتروباکتر) و قارچها (مثلا آسپرژیلوس) انجام می شود. این میکروارگانیسم ها منابع کربن آلی را استفاده کرده و آمونیوم را به نیترات اکسید می کنند.

شرایط بهینه جهت نیتریفکاسیون

محدوده مناسب	شرایط
$7/2 - 8/4$	دامنه PH
$15 - 35$	محدوده دما درجه سانتی گراد
30	دمای بهینه درجه سانتی گراد
$1 <$	اکسیژن محلول در حداکثر جریان
$1200 - 1500$	MLVSS mg/l
کمتر از 5	فلزات سنگین ممانعت کننده
$4/6 \text{ mg/l}$	اکسیژن مورد نیاز

عوامل کنترل کننده نیتریفیکاسیون

-غلظت آمونیاک به نیتريت

-غلظت اکسیژن

PH-

-درجه حرارت

-نسبت BOD_5/TKN

- مواد شیمیایی سمی

➤ اکسیژن بایستی در تانک هوادهی یک سیستم لجن فعال بخوبی پخش شده و مقدار آن نباید کمتر از ۲ میلی گرم بر لیتر باشد.

➤ در اثر اکسیداسیون آمونیاک توسط نیتрат سازها، قلیائیت از بین می رود.

➤ به ازاء هر میلی گرم ازت به شکل آمونیوم $7/14$ میلیگرم قلیائیت برحسب کربنات کلسیم لازم است. پس لزوم وجود قلیائیت برای متعادل کردن اسیدیته تولیدی در نیتریفیکاسیون. (در عمل ۱۰ می باشد)

➤ افت pH را می توان توسط هوادهی و حذف CO_2 جبران کرد

➤ سمیت مواد برای نیتروزموناس بیشتر از نیتروباکتر است.

نسبت BOD_5/TKN

- با افزایش این قسمت بخش ارگانیزم های نیترات ساز کاهش می یابد.
- این نسبت در فرایندهای مرکب اکسیداسیون کربن-نیتریفیکاسیون بزرگتر از ۵ می باشد.
- این نسبت در فرایندهای نیتریفیکاسیون با مرحله جداگانه کمتر از ۳ می باشد.

نیتریفکاسیون

اکسیداسیون آمونیوم به نیتريت و سپس به نترات يك فرآیند انرژی زا است. این انرژی جهت جذب و مصرف دی اکسیدکربن به کار می روند.

کربن مورد نیاز برای نترات سازها توسط دی اکسیدکربن، بی کربنات و یا کربنات تامین می شود.

نیتریفیکاسیون با حضور اکسیژن و قلیائیت کافی برای خشتی سازی یونهای هیدروژن تولیدشده می شود.

اکسیژن مورد نیاز تئوریکي، $4/6$ میلیگرم به ازای هر میلی گرم آمونیوم (بر حسب نیتروژن) می باشد.

TABLE 10.4 Temperature and MCRT Recommended for Nitrification

Temperature (°C)	MCRT (days)
30	7
25	10
20	15
15	20
10	30

TABLE 10.5 Temperature and Nitrification

Temperature (°C)	Effect on Nitrification
30	Optimum temperature for nitrification
15	Approximately 50% of optimum nitrification
10	Approximately 20% of optimum nitrification
5	Nitrification ceases

TABLE 10.8 Dissolved Oxygen Concentration and Nitrification

Dissolved Oxygen (mg/liter)	Effect on Nitrification
<0.5	Nitrification initiated but insignificant
0.5–0.9	Rate of nitrification begins to accelerate
1.0–2.0	Rate of nitrification is significant
2.1–2.9	Sustained nitrification
3.0	Maximum rate of nitrification
>3.0	Nitrification may improve, if organotrophic bacteria remove cBOD more rapidly

TABLE 10.9 Forms of Toxicity to Nitrifying Bacteria

Form	Description or Example
Free chlorine residual	Hypochlorous acid (HOCl) or hypochlorous ion (OCl ⁻)
Inorganic	Heavy metals
Organic	Phenols and recognizable, soluble cBOD
pH	<5.0
Substrate	Free ammonia or free nitrous acid
Sunlight	Ultraviolet radiation
Temperature	<5°C

TABLE 10.10 Examples of Recognizable, Soluble cBOD

Organic Compound	Formula	Number of Carbon Units
Methanol	CH ₃ OH	1
Methylamine	CH ₃ NH ₂	1
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	2
<i>n</i> -Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	3
<i>i</i> -Propanol	(CH ₃) ₂ CHOH	3
<i>n</i> -Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHOH	4
<i>t</i> -Butanol	(CH ₃) ₃ COH	4
Ethyl acetate	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	4
Aminoethanol	CH ₃ NH ₂ CH ₂ OH	2

➤ دنیتریفیکاسیون Denitrification

یک فرایند بیولوژیکی است که در این فرایند نیتрат به صورت ازت احیا می شود و در یک شرایط بی هوازی صورت می گیرد.



در فرایند دی نیتریفیکاسیون قلیائیت بیشتر می شود چون OH^- تولید می شود.
۳/۶ mg/l قلیائیت CaCO_3 به ازای ۱mg نیترات حذف شده تولید میشود. (در عمل ۳ می باشد یعنی تولید نصف قلیائیت مصرفی در طی نیتریفیکاسیون)
آزاد شدن گاز ازت محصول اغلب فرایندهای دنیتریفیکاسیون می باشد.

دنتریفیکاسیون

میکروبیولوژی دنتریفیکاسیون

- احیاء اسیمیلاتوری نیترات: بوسیله این مکانیسم نیترات جذب شده توسط گیاهان و میکروارگانیسمها به نیتريت و سپس امونیوم تبدیل می شود. و استفاده از آن در ساختمان پروتئین ها و اسیدهای نوکلئیک

- احیاء دیسیمیلاتوری نیترات: این فرایند یک تنفس بی هوازی است که بوسیله آن NO_3 بعنوان پذیرنده الکترون عمل می کند.

مراحل دنتریفیکاسیون



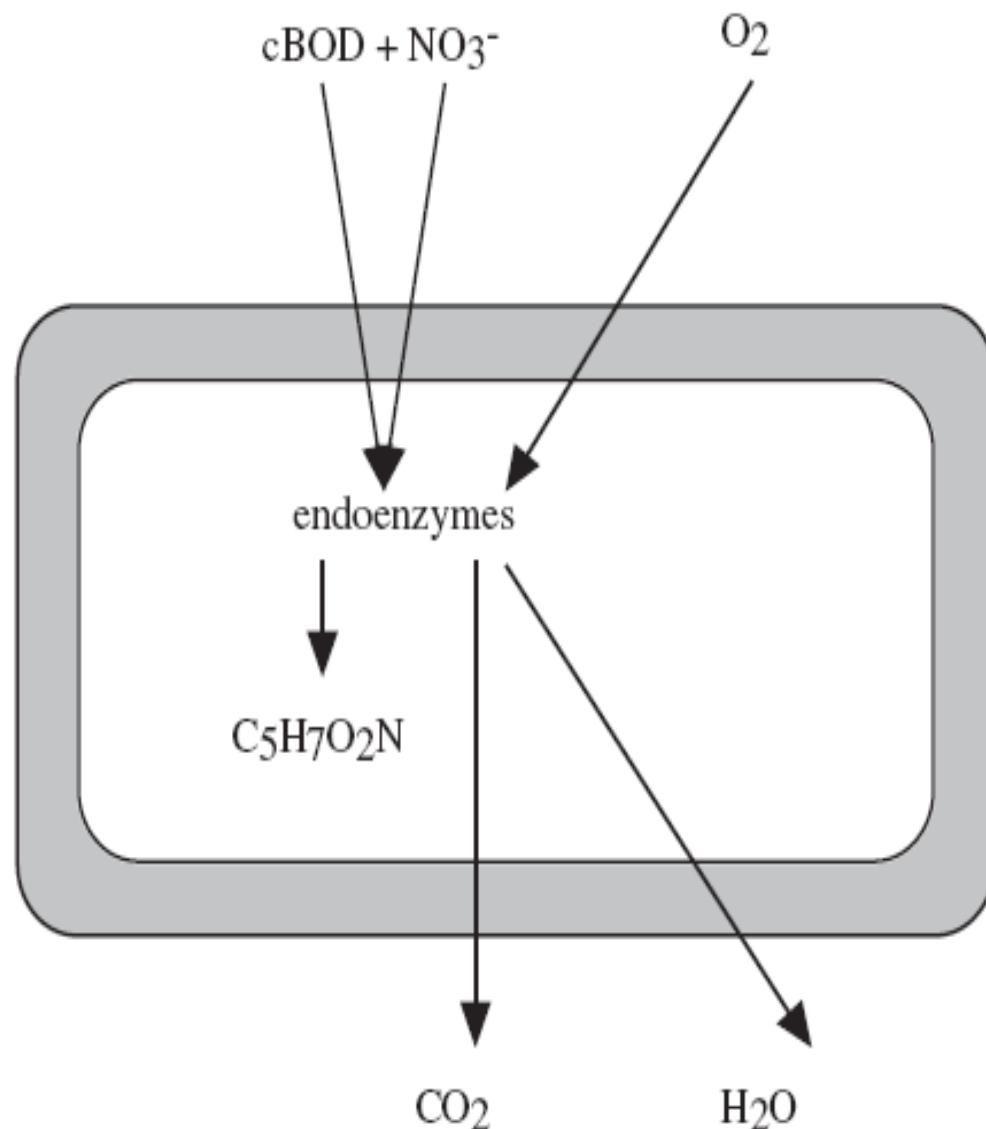


FIGURE 11.3 Assimilatory nitrate reduction. In the absence of ionized ammonia, bacteria remove nitrate from the bulk solution for use as a nitrogen nutrient. The nitrogen in the nitrate is incorporated into new cellular material.

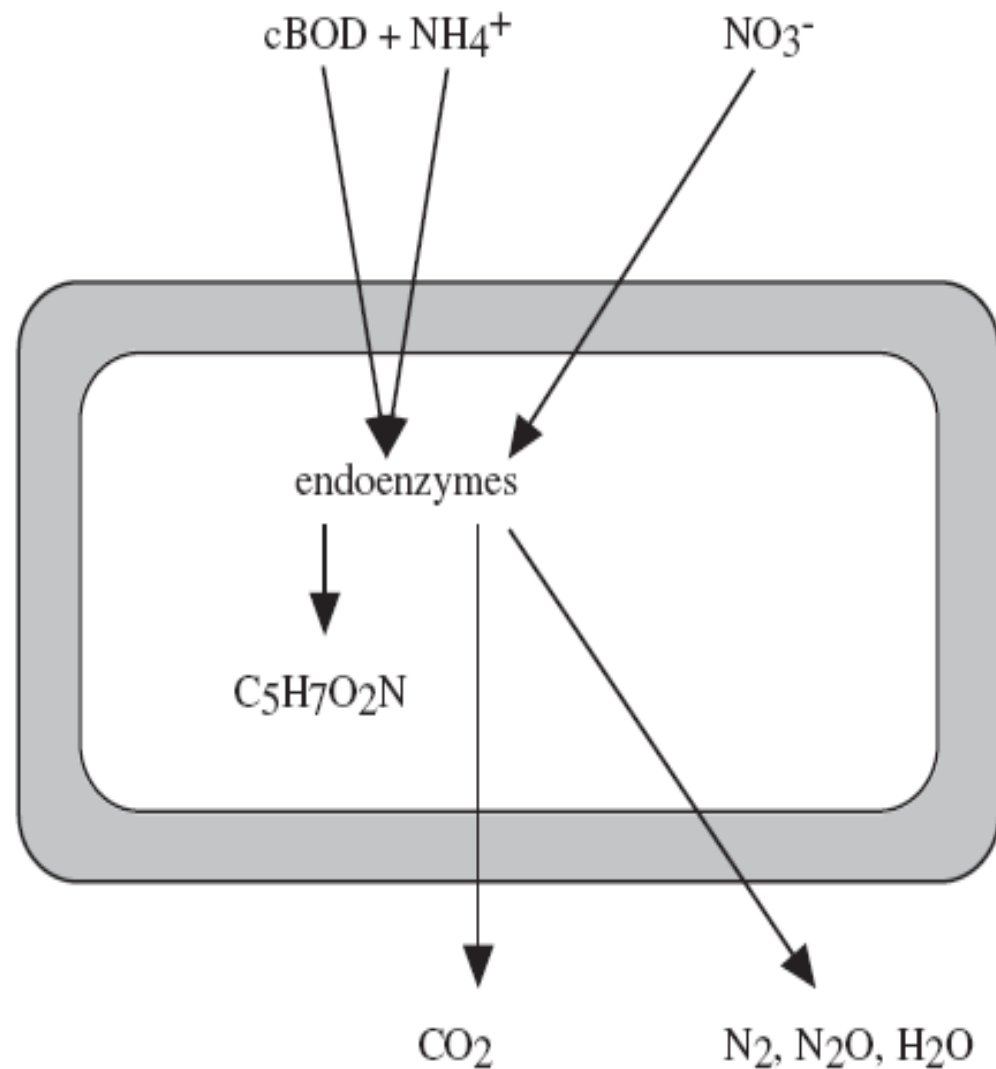


FIGURE 11.2 Dissimilatory nitrate reduction. In the absence of free molecular oxygen or presence of an oxygen gradient, facultative anaerobic bacteria remove nitrate from the bulk solution to degrade soluble $c\text{BOD}$. The nitrogen in the nitrate is never incorporated into new cellular material. The nitrogen in the nitrate leaves the cell as molecular nitrogen (N_2) and nitrous oxide (N_2O).

TABLE 11.2 Genera of Activated Sludge Bacteria that Contain Denitrifying Species

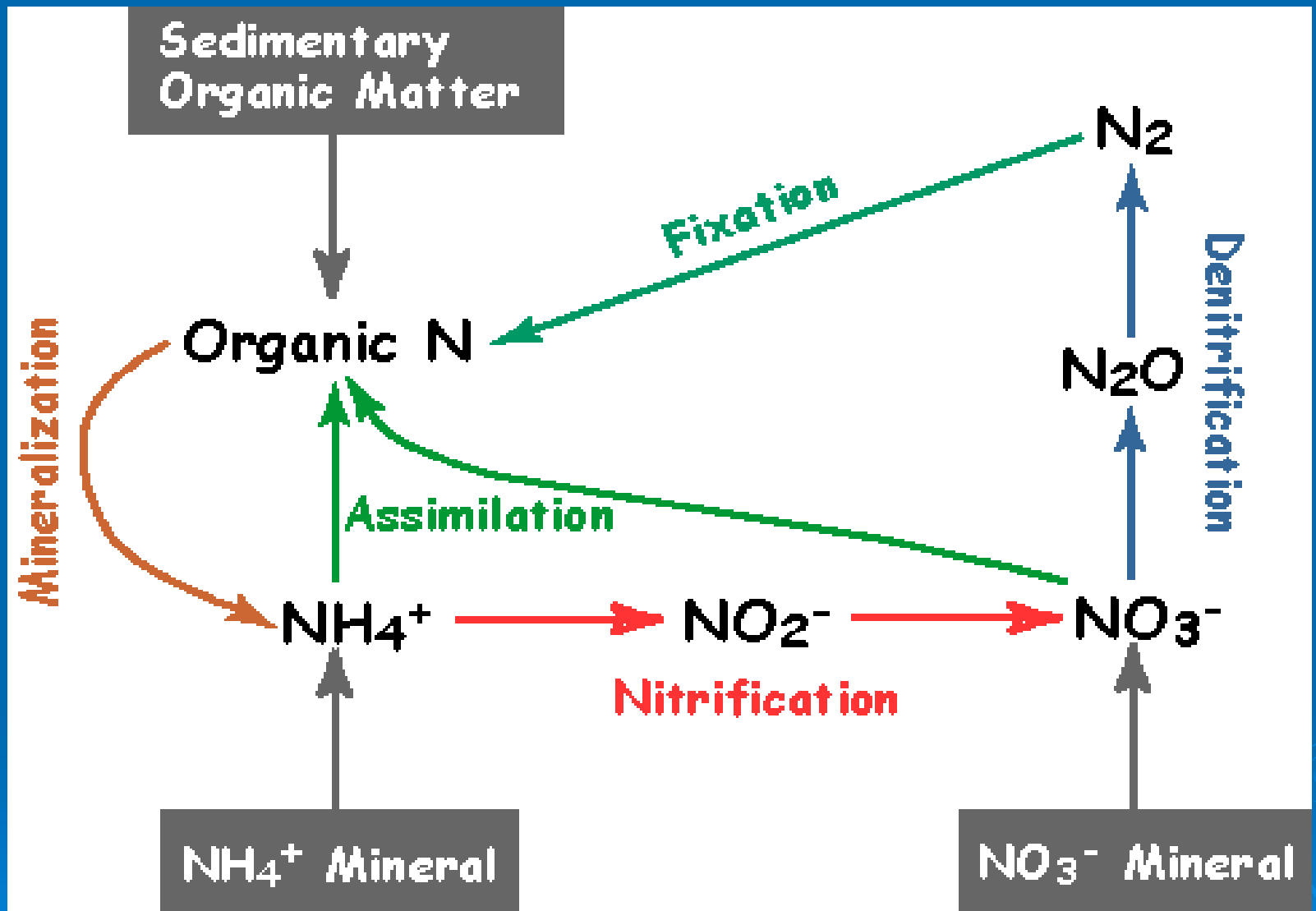
<i>Achromobacter</i>	<i>Escherichia</i>	<i>Neisseria</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Flavobacterium</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Agrobacterium</i>	<i>Glucononobacter</i>	<i>Propionibacterium</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Holobacterium</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Hyphomicrobium</i>	<i>Rhizobium</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Kingella</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Methanonas</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Denitrobacillus</i>	<i>Moraxella</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Enterobacter</i>		<i>Xanthomonas</i>

شایع ترین جنس های شامل پseudomonas (فلورنس، آئروژینوزا،
دنیتریفیکانس) و آلکالی ژنز می باشد.

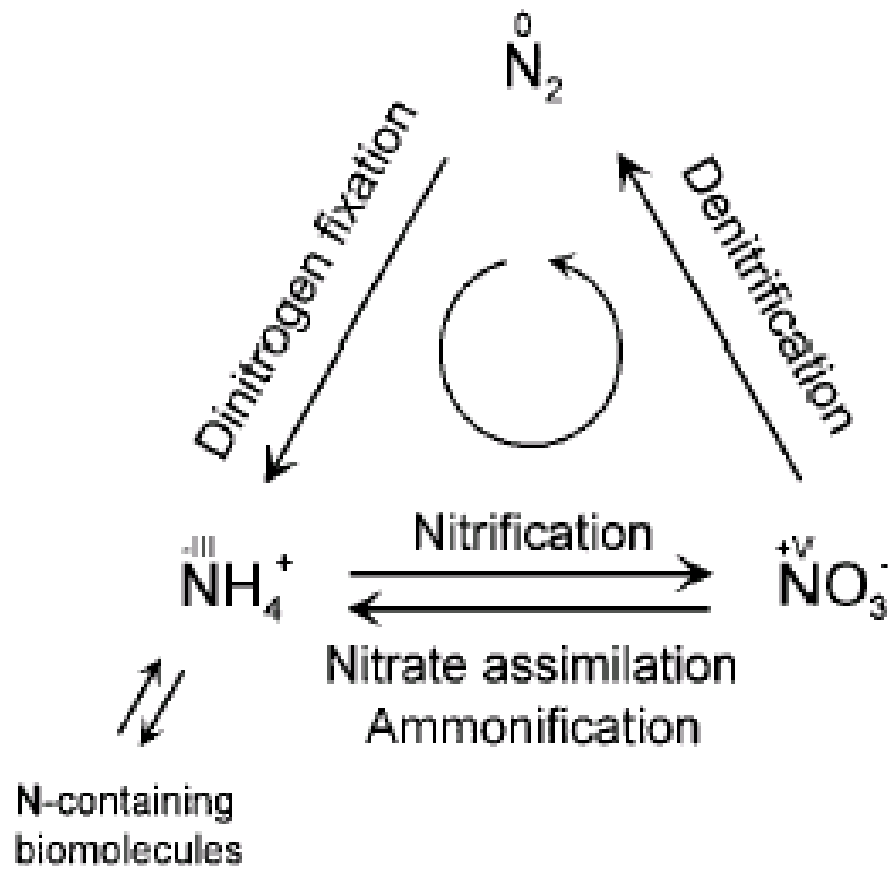


عوامل کنترل کننده دنیتریفیکاسیون

- غلظت نیترات
- شرایط بی اکسیژن
- وجود مواد آلی
- مقدار PH
- دما
- مواد شیمیایی سمی
- تاثیر فلزات ناچیز



چرخه نیتروژن



چرخه نیتروژن